
De l'action du soufre sur l'acénaphtène

SYNTHÈSE

DU DÉCACYCLÈNE ET DU DINAPHTYLÈNETHIOPHÈNE

PAR

Paul BACHMANN

de Bouxviller (Alsace)

22017

De l'action du soufre sur l'acénaphène

SYNTHÈSE

DU DÉCACYCLÈNE ET DU DINAPHTYLÈNETHIOPHÈNE

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE FRIBOURG (SUISSE)

Pour obtenir le grade de Docteur ès-sciences physiques

PAR

Paul BACHMANN

de Bouxviller (Alsace)



FRIBOURG

IMPRIMERIE SAINT-PAUL

1905

A la mémoire

de mes chers et regrettés parents



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545323_0046

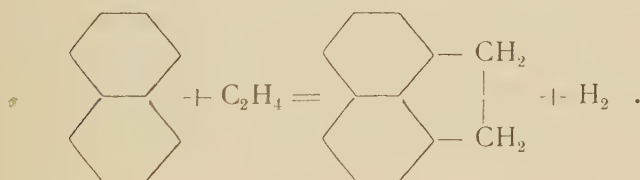
Le présent travail a été exécuté sous l'initiative et la direction de M. le Dr Ch. Dziewónski, assistant de M. le professeur Dr Maurice de Thierry, dans le 2^{me} Laboratoire de l'Institut de Chimie de l'Université de Fribourg en Suisse, durant le semestre d'été 1902, le semestre d'hiver 1902-1903 et le semestre d'été 1903.

Je remplis un devoir agréable en exprimant à M. le Dr Dziewónski mon entière et profonde reconnaissance pour la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner.

Qu'il me soit aussi permis d'exprimer à cette place toute ma reconnaissance et mes remerciements les plus sincères à M. le professeur Dr A. Bistrzycki, sous la direction duquel j'ai commencé mes études, ainsi qu'à M. le professeur Dr Maurice de Thierry pour l'intérêt constant dont il m'a honoré pendant toute la durée de mon séjour dans son Laboratoire.

INTRODUCTION

L'acénaphtène hydrocarbure de la formule $C_{12} H_{10}$ a été découvert par Berthelot qui en a réalisé la synthèse, en faisant passer un mélange d'éthylène et de vapeurs de naphthaline dans un tube de porcelaine chauffé au rouge ¹.

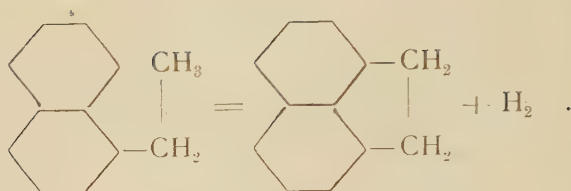


Plus tard, le même savant rencontra l'acénaphtène dans les huiles lourdes de la houille, d'où il peut être extrait par distillation fractionnée ².

Il existe, en outre, deux méthodes pour la préparation synthétique de ce même hydrocarbure, indiquées par Berthelot et Bardy; l'une consiste à faire passer l'éthylenaphtaline de Fittig et Remsen dans un tube de porcelaine chauffé au rouge; le carbure se forme alors avec élimination de deux atomes d'hydrogène :

¹ Bull. de la Soc. Chim. [2] VII, p. 275.

² Bull. de la Soc. Chim. [2] VIII, p. 245.



D'après l'autre méthode on traite l'éthylenaphtaline par le brome à 180° et on décompose le produit brut par la potasse alcoolique à 100° ¹.

La constitution de l'acénaphène n'a pu être déterminée tout de suite. Berthelot considéra ce carbure d'après la synthèse pyrogénée qu'il en a faite, comme de l'éthylène dont deux atomes d'hydrogène sont remplacés par une molécule de naphthaline, c'est-à-dire comme une combinaison de naphthaline et d'acétylène ² :



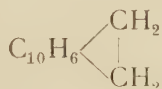
En émettant cette opinion sur la structure de l'acénaphène, Berthelot s'était basé sur la similitude de la synthèse du styrolène au moyen de l'éthylebenzène, avec la réaction citée précédemment, où par l'éthylenaphtaline on arrive au carbure en question, et par conséquent, lui avait attribué une constitution analogue à celle du styrolène.

Cette opinion était erronée, comme A. Behr et A. van Dorp, l'ont prouvé subséquemment. Ces auteurs, dans un travail très intéressant sur l'acide

¹. Bull. de la Soc. Chim. [2] VIII, p. 11.

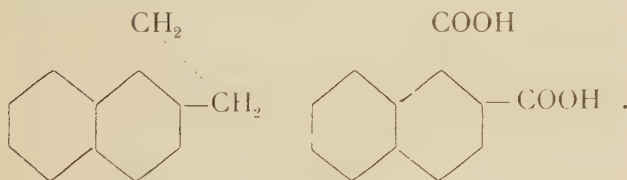
² Bull. de la Soc. Chim. [2] VIII, p. 245.

naphtalique ¹, s'appuyant sur le fait de la transformation de l'acénaphène en acide naphtalique, ont définitivement prouvé que la formule de cet hydrocarbure était :



tout en laissant indécis l'endroit précis du noyau lié aux deux groupements CH_2 .

A. Térissé ², partant des faits que l'acénaphène a été obtenu par Berthelot de l' α -éthylénaphthaline et transformé dans la suite en acide naphtalique, par conséquent en un acide bibasique dont les réactions font croire que le groupement COOH se trouve dans la position ortho, conclut que l'acénaphène de même que l'acide naphtalique, doivent être considérés comme des dérivés α_1 - β_1 - de la naphtaline

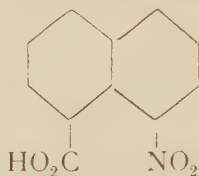


Cette conclusion, toutefois, n'était pas encore tout à fait juste. Bamberger et Philipp l'ont rectifiée depuis et résolu ainsi d'une manière définitive la question de la constitution de l'acénaphène.

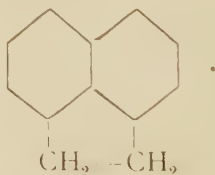
¹ Ann. d. Chem. **172**, 263.

² Ann. d. Chem. **227**, 133.

Ces auteurs ¹ ont transformé l'acide nitronaphtoïque obtenu et déterminé par Ekstrand ² comme un dérivé α, α , (1,8) de la naphthaline,



en acide amidonaphtoïque et ce dernier par la réaction de Sandmeyer (transformation en composé diazoïque et traitement par le sulfate de cuivre et le cyanure de potassium) en acide cyanonaphtoïque. Cet acide cyanonaphtoïque donne par saponification un acide naphthalinodicarbonique, fusible à 265-266° identique avec celui qui avait été obtenu par Behr et van Dorp par oxydation de l'acénaphtène. Il en résulte que l'acénaphtène est un dérivé α, α ou 1,8 de la naphthaline, et, par suite, sa formule de constitution doit être représentée par le schéma

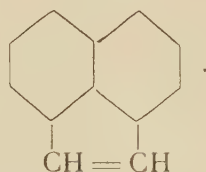


D'après ce qui précède on peut considérer l'acénaphtène comme un éthylènenaphtaline dans lequel deux valeurs de l'éthylène sont en connexion avec

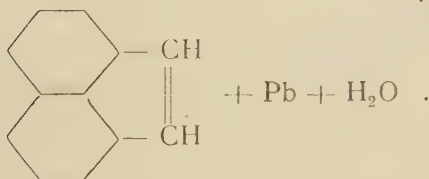
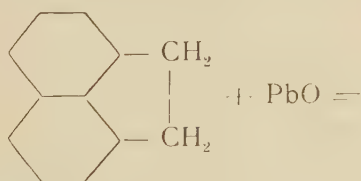
¹ Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 237.

² Ber. d. D. chem. Ges. **18**, 2881.

le groupe bivalent du naphtylène. On pouvait, par conséquent, prévoir l'existence d'un acétylènenaphthaline,



A. Behr et van Dorp ¹ ont fait les premiers essais de déshydrogéner l'acénaphène en 1874, en vue d'obtenir un nouvel hydrocarbure plus pauvre en hydrogène de deux atomes. Leurs efforts furent couronnés d'un succès complet. En distillant l'acénaphène sur de la litharge chauffée au rouge sombre, ils obtinrent un nouvel hydrocarbure contenant deux atomes d'hydrogène de moins que l'acénaphène. Ils le nommèrent acétylènenaphthaline ; Blumenthal lui donna plus tard le nom d'acénaphtylène qu'il a conservé depuis.



¹ Ann. d. Chem. **172**, 263.

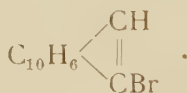
M. Blumenthal ¹ essaya maintenant d'enlever au groupe latéral



de ce nouveau corps les deux atomes d'hydrogène restants et de parvenir ainsi à un nouvel hydrocarbure l'éthinenaphtylène.



Tous ses efforts, néanmoins, sont restés stériles; en chauffant le dibromure d'acénaphtylène avec de la potasse caustique en solution alcoolique, il n'a jamais pu obtenir autre chose que de l'acénaphtène régénéré et du bromure d'acénaphtylène

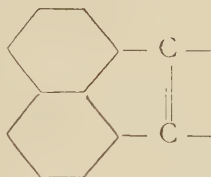


Depuis ce moment-là ces recherches ont été abandonnées et aucun travail concernant une plus ample déshydrogénation de l'acénaphtène n'a été publié.

Dans le travail qui va suivre cette question si intéressante a été reprise dans le but de réaliser, si possible en même temps qu'une déshydrogénation, la

¹ Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1092 (1874).

connexion des atomes latéraux de carbone des restes d'acénaphthylène.



A cet effet l'acénaphène a été traité à diverses reprises par des corps exerçant une action déshydrogénante, mais sans grand succès, quand enfin le soufre a donné d'une manière très satisfaisante les résultats désirés.

L'action du soufre sur certains corps organiques a été observée pour la première fois en 1838 par Reinsch, qui constatait alors qu'en fondant du soufre avec du suif, il se produisait un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré ¹.

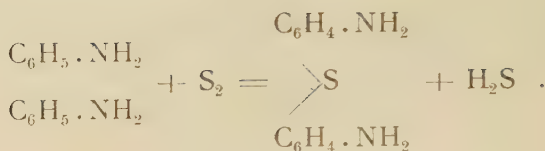
V. Merz et W. Weith ² constatent une action très énergique du soufre (avec dégagement d'hydrogène sulfuré) sur l'aniline bouillant, de même que sur d'autres corps organiques, l'acetanilide, la glycérine, la naphthaline par exemple.

Dans une communication subséquente ³ les mêmes auteurs précisent leur observation en prouvant que le soufre chauffé avec l'aniline donne lieu à la formation du thioaniline :

¹ Journ. f. prakt. Chem. **1838**, 142.

² Ber. d. D. chem. Ges. **2**, 341.

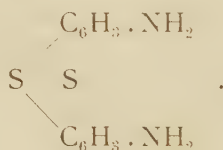
³ Ber. d. D. chem. Ges. **4**, 384.



D'une manière analogue se produit la thiotoluidine. Le benzène passant dans du soufre en ébullition donne de l'hydrogène sulfuré et une huile ressemblant au mercaptan.

Schulze ¹ en chauffant dans un tube scellé du benzène en présence du soufre, avait observé une réaction identique.

Le bromure de soufre et l'iodure de soufre agissent selon les recherches de E.-B. Schmid ² sur l'aniline en la transformant en dithioaniline :



Le protochlorure de soufre $\text{S}_2 \text{Cl}_2$ donne un résultat analogue avec l'aniline.

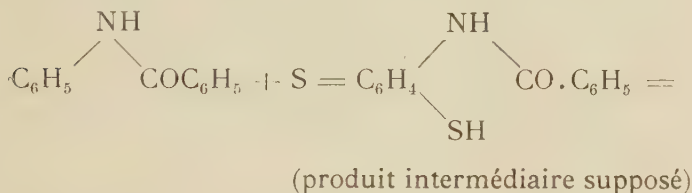
L'acétanilide traitée par le protochlorure de soufre se transforme en trithioacétanilide et en dithioacétanilide, le benzène en présence de zinc en phényldisulfide et en produits accessoires contenant du soufre :



¹ Ber. d. D. chem. Ges. **4**, 33.

² Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1168.

A. W. Hofmann ¹ chauffant à l'ébullition le phénylbenzamide en présence du soufre obtint le benzylamidophénylmercaptan.



La synthèse du thiophène a été réalisée en premier lieu par V. Meyer et Sandmeyer ¹ par l'action de l'éthylène ou de l'acétylène sur le soufre en ébullition.

En distillant un mélange de pentasulfure de phosphore et d'anhydride succinique, ou de trisulfure de phosphore et de succinate de sodium, Volhard et Erdmann ² ont réalisé une seconde synthèse du thiophène avec abondant dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le sulfosuccinyle de même que le sulfosuccinate de potassium traités par le trisulfure de phosphore, donnent également du thiophène.

Enfin le β -méthylthiophène prend naissance quand on distille un mélange de trisulfure de phosphore et de pyrotartrate de sodium.

¹ Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 2359.

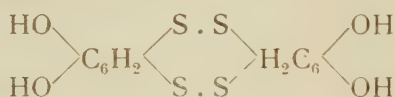
² Ber. d. D. chem. Ges. **16**, 2176.

³ Ber. d. D. chem. Ges. **18**, 484.

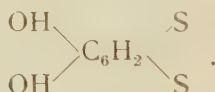
Son isomère le thiotolène ou α -méthylthiophène a été obtenu par V. Meyer et Nahnsen ¹ en chauffant à l'ébullition un mélange de pentasulfure de phosphore et d'acide valérianique normal.

On obtint encore des thioproduits de substitution de combinaisons aromatiques en faisant agir le soufre sur le phénol ² et les naphthols ³ à une température élevée.

L'action du soufre sur le β -naphtolate de sodium ⁴ produit le dioxydinaphtyldisulfide et un autre corps, probablement l'isomère du précédent. La résorcine traitée par le soufre se transforme en une substance de la formule



ou bien



Ziegler ⁵ en traitant l'acide phénylacétique par le soufre a obtenu synthétiquement le tétraphénylthiophène connu déjà auparavant sous le nom de thionessal.



¹ Ber. d. D. chem. Ges. **18**, 218.

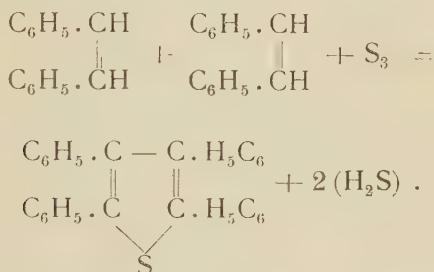
² Haitinger, Monatshefte **4**, 170, u. Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 260.

³ Dahl et C^e, D. P. 35788.

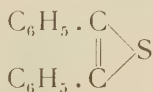
⁴ M. Lange, Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 261.

⁵ Ber. d. D. chem. Ges. **23**, 2473.

Le stilbène chauffé par Baumann et Klett ¹ durant quelques heures à 250° en présence du soufre a donné lieu également à la formation du tétraphénylthiophène



Forst ² en cherchant les conditions dans lesquelles le sulfure de benzyle, soumis à la distillation, donne naissance au stilbène, au tétraphénylthiophène et au sulfure de tolalyle (sulfure de tolane),



trouva que ces mêmes produits se formaient quand on chauffe le baryum phénylacétique en présence du soufre.

Dans toutes ces réactions, l'action du soufre sur les hydrocarbures ou leurs dérivés a été suivie de la formation de produits de substitution du soufre et particulièrement de celle du thiophène ou de dérivés de ce dernier.

D'autres résultats plus intéressants encore ont été

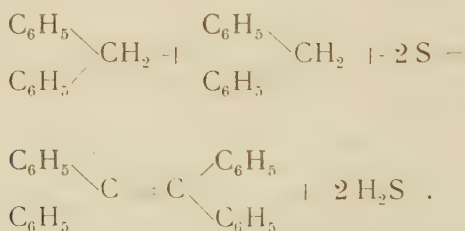
¹ Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 3311 (1891).

² Ann. d. Chem. **178**, 370.

obtenus par l'action du soufre sur des hydrocarbures aromatiques à groupes latéraux de méthène. Le soufre joue alors simplement le rôle de corps déshydrogénant sans donner lieu à la formation de dérivés du thiophène.

C'est ainsi qu'il agit sur le diphenylméthane et sur le fluorène en leur enlevant des atomes d'hydrogène, il se forme alors des hydrocarbures d'un poids moléculaire beaucoup plus élevé, mais plus pauvres en hydrogène.

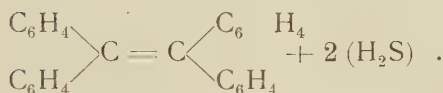
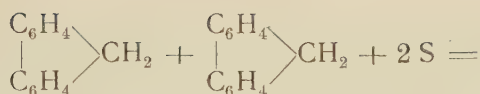
J. H. Ziegler ¹ en faisant agir le soufre sur le diphenylméthane, a obtenu l'enlèvement de deux atomes d'hydrogène du groupe latéral de méthène du dit hydrocarbure avec formation du tétraphényléthène par la connexion des deux restes de diphenylméthane.



Les mêmes résultats ont été obtenus par Graebe et Mantz ² sur le fluorène; en déshydrogénant le groupe latéral de méthène de ce corps, ils sont arrivés à un nouvel hydrocarbure de couleur rouge, le bidiphenylèneéthène :

¹ Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 779.

² Ann. d. Chem, **290**, 246.



Dans ces deux cas donc, on n'a pas observé la formation de combinaisons dérivées du thiophène, et Ziegler, dans son travail sur la synthèse du tétraphényléthène, émet l'opinion que la véritable condensation se produit seulement par l'action d'un thioalcool formé en premier lieu, sur une molécule de diphénylméthane non encore attaquée par le soufre.

Enfin, en dernier lieu, nous mentionnerons un travail qui vient d'être publié par L. Aronstein et A. S. van Nierop ², concernant l'action du soufre sur le xylène et sur le toluène.

Ces auteurs en traitant le paraxylène par le soufre ont obtenu deux corps, le paradiméthylbenzyle



et le paradiméthylstilbène



Le métaxylène a donné lieu à la formation du métadiméthylidibenzyle et du métadiméthylstilbène.

Cependant, un résultat tout à fait nouveau a été observé dans l'action du soufre sur le toluène.

¹ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, tome XXI (2^{me} série, tome VI) 448.

Celui-ci chauffé en tube scellé en présence du soufre a donné lieu à la formation simultanée d'un hydrocarbure le stilbène et de traces d'un dérivé du thiophène : le thionessale.

Quant à l'action du soufre sur l'acénaphène, elle diffère sensiblement de tous les essais analogues pratiqués jusqu'à ce jour sur différents autres hydrocarbures.

Tandis que dans toutes les réactions jusqu'à présent connues on n'a obtenu soit un dérivé du thiophène seul, soit un hydrocarbure seul, mais jamais les deux réunis; on peut observer dans la réaction en question, le même fait tout à fait nouveau, signalé dans l'expérience d'Aronstein et de van Nierop ¹, car en faisant agir le soufre sur l'acénaphène, on obtient à côté d'un hydrocarbure ayant un poids moléculaire beaucoup plus élevé et contenant moins d'hydrogène, de la formule empirique $C_{36}H_{18}$, un produit de substitution très intéressant, de couleur rouge et renfermant du soufre de la formule empirique,



Ce dernier corps est un véritable dérivé du thiophène, comme il sera prouvé subséquemment. Sa présence dans la susdite réaction à côté d'un nouvel

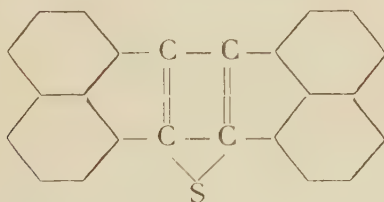
¹ Ces recherches, faites d'ailleurs en même temps, que celles d'Aronstein et van Nierop, diffèrent de ces dernières par leur rendement. Tandis que les auteurs précités n'ont pu obtenir que des traces du dérivé du thiophène, on a constaté dans la réaction de l'acénaphène en présence du soufre jusqu'à 30 % et 40 % de dinaphtylènthiophène.

hydrocarbure, semble devoir éclaircir d'un jour nouveau la question jusqu'à présent encore très peu expliquée de l'attitude des hydrocarbures à groupements latéraux de méthène chauffés avec du soufre, et compléter dans une certaine mesure l'opinion de Ziegler sur la formation d'un thioalcool comme corps intermédiaire.

La réaction de l'acénaphène chauffé en présence du soufre peut s'exprimer par les équations suivantes :



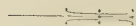
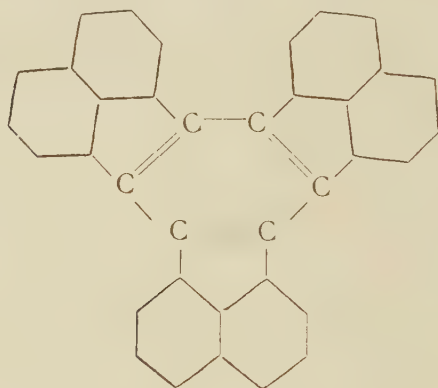
En raison des résultats obtenus et communiqués ci-après, la formule du dérivé du thiophène sera celle d'un dinaphtylènthiophène.



Quant à la formule de l'hydrocarbure, elle sera celle d'un trinaphtylènebenzène comme la plus probable.

Des raisons d'opportunité sembleraient pourtant être en faveur du nom plus court de décacyclène,

nom par lequel serait aussi indiquée la présence de dix noyaux dans la molécule du corps :



PARTIE EXPÉRIMENTALE

I

Synthèse du dinaphtylènetiophène et du décacyclène.

Cent grammes d'acénaphène et vingt-trois grammes de soufre finement pulvérisés dans un mortier et bien mélangés, sont placés dans un ballon rond d'environ un demi-litre muni d'un thermomètre servant à indiquer la température des différentes phases de la réaction. On chauffe alors très doucement à petite flamme ; le mélange ne tarde pas à entrer en fusion vers environ 100° c. : une forte réaction se produit alors avec dégagement d'hydrogène sulfuré, en même temps que la masse fondue se colore petit à petit en rouge foncé. On continue à élever doucement la température, à mesure que la réaction d'abord très impétueuse, devient moins forte ; vers 240° la masse rouge foncé liquide se solidifie pour entrer de nouveau vers 280° en état de fusion ; enfin on pousse et maintient, durant quelques minutes, la température jusqu'à 290°, élévation qu'il est absolument indispensable de ne pas dépasser, car il se formerait alors des produits de décomposition ce qui donnerait

un mauvais rendement et rendrait très difficile l'extraction et la purification des corps obtenus.

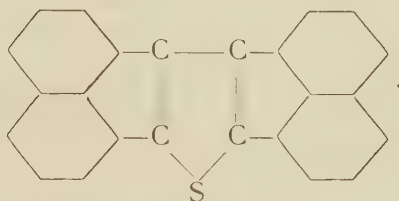
La masse une fois refroidie, présente un aspect granuleux et nettement cristallin ; traitée à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant, on la débarrasse de l'acénaphène non entré en réaction. La substance restante est maintenant soumise à l'extraction plusieurs fois répétée à l'aide du benzène ; par la concentration des solutions ainsi obtenues, on arrive à avoir un corps rouge qu'on purifie, après l'avoir mélangé à du noir animal, par des cristallisations répétées dans le toluène, et qui se présente à l'état pur sous l'aspect de splendides aiguilles d'un rouge clair.

Si la réaction est bien faite, on obtient un rendement de 35 % à 40 %.

Après extraction complète de la masse primitive par le benzène, on constate encore dans le ballon rond la présence d'une substance cristalline jaunâtre. Cette dernière est traitée une fois par du toluène bouillant afin d'en séparer les restes de corps rouge pouvant encore s'y trouver. Dans le but d'arriver à une purification plus complète, on fait agir sur elle du xylène bouillant, liquide qui pourtant en dissout une petite quantité. Enfin, en dernier lieu, le résidu mélangé à du noir animal est porté dans du cumène bouillant qui en dissout passablement et d'où il cristallise sous forme de petites aiguilles d'un jaune doré. Dissous dans l'aniline et mieux encore dans le nitrobenzène bouillant, il en cristallise sous forme de grandes et superbes aiguilles excessivement brillantes et d'un aspect jaune doré.

A

Dinaphtylènethiophène.



Le corps rouge obtenu en premier lieu par l'extraction au moyen du benzène et la cristallisation dans le toluène, contient du soufre. Sa solubilité est presque nulle dans l'alcool, l'éther ou l'acide acétique glacial bouillants ; il se dissout assez facilement dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone bouillants, facilement dans le benzène, le toluène et d'autres hydrocarbures chauffés à l'ébullition ; très facilement enfin dans l'aniline et dans le nitrobenzène bouillants. Dissous dans tous ces solvants, il en cristallise sous forme de longues aiguilles soyeuses d'une superbe couleur rouge.

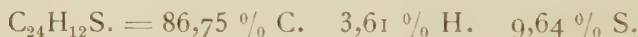
Ce corps entre en fusion à 278° c. et se sublime en aiguilles rouges à une température plus élevée.

De plus, il se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré et la solution qui en résulte a une couleur violette. Le brome l'attaque en formant avec lui des produits non d'addition, mais de substitution.

Voici maintenant le résultat des analyses de ce corps :

- I. 0,1832 gr. de subst. donnent 0,5826 gr. de CO_2
et 0,0588 gr. de H_2O .
- II. 0,1850 gr. de subst. donnent 0,5868 gr. de CO_2
et 0,0612 gr. de H_2O .
- III. 0,2064 gr. de subst. donnent 0,6584 gr. de CO_2
et 0,0634 gr. de H_2O .
- IV. 0,2352 gr. de subst. donnent 0,7486 gr. de CO_2
et 0,0748 gr. de H_2O .
- V. 0,2376 gr. de subst. donnent 0,1606 gr. de
 BaSO_4 .
- VI. 0,1984 gr. de subst. donnent 0,142 gr. de BaSO_4 .
- VII. 0,2166 gr. de subst. donnent 0,1558 gr. de BaSO_4 .

Calculé pour la formule théorique :



Trouvé :	I. 86,58 %	3,56 %	—
	II. 86,50 %	3,67 %	—
	III. 86,96 %	3,41 %	—
	IV. 86,80 %	3,53 %	—
	V. —	—	9,28 %
	VI. —	—	9,82 %
	VII. —	—	9,87 %

De ces chiffres résulte la formule empirique $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{S}$.
Les deux formules $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{S}$ et $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{S}$ encore possibles
doivent être écartées, car le pour cent d'hydrogène et

de carbone obtenu par les analyses est bien loin de correspondre à celui des dites formules, qui exigeraient :

pour la formule $C_{24}H_{14}S$

86,52 % C 4,80 % H 9,61 % S

pour la formule $C_{24}H_{16}S$

86,72 % C 4,76 % H 9,52 % S.

Pour arriver maintenant au poids moléculaire du corps rouge, il faut en se basant sur ces analyses se mettre en présence de deux éventualités : $C_{24}H_{12}S = 332$ ou bien $(C_{24}H_{12}S)_2 = 664$.

J'ai déterminé ce poids moléculaire d'après la méthode tonométrique de Beckmann, basée sur l'élévation du point d'ébullition d'une solution, en me servant de l'appareil tonométrique de Beckmann destiné à ces sortes de travaux et en employant comme dissolvant l'aniline.

D'après les résultats suivants obtenus, la première des deux formules précitées $C_{24}H_{12}S$, doit être admise, tandis que la seconde ne peut nullement entrer en considération.

Dissolvant en gr.	Subst. en gr.	Subst. en %	Élévation trouvée	Poids moléculaire
19,992	0,313	1,565	0,15°	336
20,6848	0,4795	2,318	0,223°	334
19,7682	0,5045	2,55	0,238°	345

Picrate de dinaphtylénethiophène



A une solution de 4 grammes de dinaphtylénethiophène dans du sulfure de carbone on ajoute peu à peu 2,7 grammes d'acide picrique dissous dans du chloroforme. Il se produit immédiatement un précipité rouge, qu'on recueille et qui est cristallisé dans du chloroforme. On obtient ainsi un corps rouge carmin, sous forme de petites aiguilles, qui est le picrate. Il fond à 250° c.

Le dosage de son azote m'a amené aux résultats suivants :

- I. 0,1988 gr. de subst. donnent 18,4 ccm. d'azote à 9° et 709,9 mm. de pression atm.
- II. 0,2241 gr. de subst. donnent 21,4 ccm. d'azote à 10° et 710,2 mm. de pression atm.
- III. 0,2368 gr. de subst. donnent 22,2 ccm. d'azote à 9° et 713,1 mm. de pression atm.

Calculé pour les formules :



$$\text{Az.} = 7,48 \frac{\text{o}}{\text{o}}$$

$$10,60 \frac{\text{o}}{\text{o}}$$

$$\text{Trouvé : I. } 10,41 \frac{\text{o}}{\text{o}}$$

$$\text{II. } 10,69 \frac{\text{o}}{\text{o}}$$

$$\text{III. } 10,47 \frac{\text{o}}{\text{o}}$$

Ces résultats prouvent suffisamment qu'une molécule de dinaphtylénethiophène entre en combinaison

avec deux molécules d'acide picrique. Ce fait est en outre parfaitement confirmé par l'action de l'ammoniaque sur le picrate comme le prouvent les chiffres suivants :

0,4746 gr. de subst. donnent 0,201 gr. de dinaphtylènethiophène et
0,2984 gr. de picrate d'ammonium.

Calculé pour la formule :



Trouvé :

Dinaphtylènethiophène	42,02 %	42,37 %
Picrate d'ammonium	57,98 %	58,51 %

Oxydation du dinaphtylènethiophène.

Le produit obtenu par l'action de l'acide chromique, ou de ses sels, en solution dans de l'acide acétique, sur le dinaphtylènethiophène est de l'anhydride naphthalique.

A 5 grammes de dinaphtylènethiophène suspendu dans 200 ccm. d'acide acétique glacial bouillant, on ajoute goutte à goutte une solution d'acide chromique (les proportions de cette dernière sont 60 gr. d'acide chromique, 40 gr. d'acide acétique glacial et 60 gr. d'eau) jusqu'à ce que toute la substance soit entrée en solution. On laisse refroidir, ajoute un grand excès d'eau et, après douze heures environ, on filtre le dépôt jaunâtre qui s'est formé. Ce dernier, dissous dans de l'acide acétique glacial bouillant auquel on a ajouté du noir animal, en cristallise sous forme

de longues et soyeuses aiguilles blanches. Rendement 80 %.

Ce corps qui entre en fusion à 266°, ne contient point de soufre. Il se dissout difficilement dans l'alcool, plus facilement dans l'acide acétique glacial, se sublime en longues aiguilles ; se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en donnant lieu à une solution dichroïque d'une fluorescence bleue. Toutes ces propriétés m'ont amené à conclure que le corps ainsi obtenu était l'anhydride naphthalique, ce qu'a complètement confirmé l'analyse.

0,1916 gr. de subst. donnent 0,5108 gr. de CO_2 et 0,0566 gr. de H_2O .

Calculé pour l'anhydride naphthalique

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_3$:

72,73 % C

3,03 % H

Trouvé :

72,70 % C

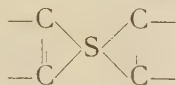
3,27 %

Une seconde oxydation du dinaphtylènethiophène, au moyen du bichromate de potassium, a donné des résultats tout à fait identiques à la première.

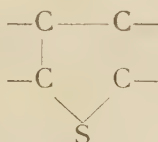
Dérivés bromés du dinaphtylènethiophène.

D'après les résultats jusqu'à présent obtenus, il est évident que le corps rouge se compose de deux restes d'acénaphtylène reliés par un atome de soufre. Afin de déterminer maintenant si ce soufre est de quatre

valeurs et forme avec les deux restes d'acénaphthylène un sulfure,



ou bien s'il est de deux valeurs et donne alors lieu à un dérivé du thiophène



on a eu recours à l'action du brome sur le corps en question.

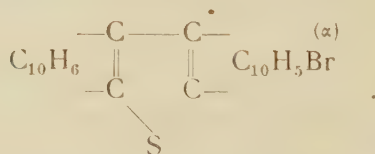
Les essais en vue de l'obtention de dérivés bromés ont été faits de différentes manières et cela dans le but de voir si l'on ne pouvait obtenir des produits d'addition ; ils ont été faits avec des précautions très minutieuses, sans qu'il ait été possible d'obtenir autre chose que des dérivés bromés de substitution.

De tous ces modes opératoires essayés : 1° Conditions ordinaires sans aucune précaution spéciale, 2° sous l'influence de la lumière solaire directe et 3° à l'abri de toute lumière dans un endroit complètement obscur avec addition de quelques traces d'iode (0,1 de gr. sur 10 gr. de substance) qui tous ont donné le même résultat, c'est-à-dire un mélange d'un dérivé de substitution monobromé et d'un autre dibromé, j'ai retenu le suivant comme étant le plus commode et le plus satisfaisant.

Je tiens toutefois auparavant à attirer encore l'attention sur un point très important : il est de toute nécessité, que le dinaphtylènethiophène qui doit être soumis à l'action du brome, soit *complètement* dissous dans le sulfure de carbone employé pour ces essais, sans quoi l'on obtiendrait infailliblement un mélange de dinaphtylènethiophène non attaqué et de dérivés plus ou moins bromés.

On dissout donc complètement dans environ quatre à cinq litres de sulfure de carbone 10 gr. de dinaphtylènethiophène ; à cette solution on ajoute peu à peu 10 gr. environ de brome dilué dans une petite quantité de sulfure de carbone ou de chloroforme, et additionné de quelques traces d'iode (0,1 gr. sur 10 gr. de substance). Il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique en même temps qu'il se forme un précipité noir. Ce dernier est recueilli, séché, lavé à l'alcool afin d'en enlever le brome qui pourrait y adhérer encore et séché une seconde fois ; de noir qu'il était, ce corps devient d'un beau rouge.

Dinaphtylènethiophène monobromé



Le produit obtenu par l'action du brome sur le dinaphtylènethiophène, est un mélange de deux dérivés bromés de ce corps, le dinaphtylènethiophène monobromé et le dinaphtylènethiophène dibromé.

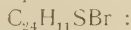
On sépare ces deux substances par une extraction répétée avec du chloroforme ; le premier de ces deux dérivés bromés y étant soluble, quoique difficilement, est obtenu sous forme d'un corps cristallin de couleur rouge amaranthe ; afin d'arriver à une purification plus complète, on le fait cristalliser une seconde fois dans le chloroforme, additionné d'un peu de noir animal.

Le dinaphtylènethiophène monobromé est caractérisé par une solubilité moins grande que celle du dinaphtylènethiophène. Il se dissout assez difficilement dans le chloroforme et le sulfure de carbone, plus facilement dans le toluène, xylène, cumène, etc. Il entre en fusion à 292° c.

Son analyse a fourni les résultats suivants :

- I. 0,1868 gr. de subst. donnent 0,0838 gr. AgBr.
- II. 0,2064 gr. de subst. donnent 0,0984 gr. AgBr.
- III. 0,1860 gr. de subst. donnent 0,0868 gr. AgBr.
- IV. 0,1640 gr. de subst. donnent 0,418 gr. CO_2 et 0,0420 gr. H_2O .
- V. 0,1808 gr. de subst. donnent 0,1020 Ba SO_4 .

Calculé pour la formule

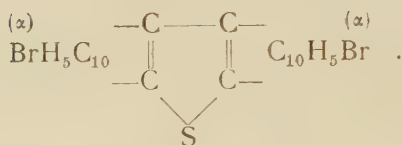


70,07 %, C 2,67 % H 7,78 % S 19,46 % Br.

Trouvé :

I.	—	—	—	19,04 %
II.	—	—	—	20,12 %
III.	—	—	—	19,68 %
IV.	69,51 %	2,84 %	—	—
V.	—	—	7,75 %	—

Dinaphtylènethiophène dibromé,



Après extraction complète au moyen du chloroforme, il reste encore une substance d'un rouge plus foncé, qu'on fait cristalliser à deux ou trois reprises dans le nitrobenzène avec addition d'un peu de noir animal, et l'on obtient ainsi le dinaphtylènethiophène dibromé sous forme de petites aiguilles rouge carmin.

Ce produit fond à 362°-363°; il entre assez difficilement en solution dans les dissolvants ordinaires.

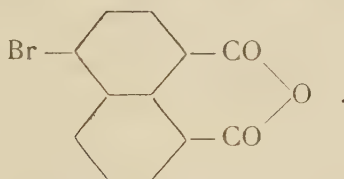
- I. 0,1412 gr. de subst. donnent 0,1080 gr. AgBr.
- II. 0,1875 gr. de subst. donnent 0,1426 gr. AgBr.
- III. 0,2058 gr. de subst. donnent 0,09923 gr. Ba SO₄

Calculé pour la formule

C₂₄H₁₀SBr₂ : 32,65 % Br. 6,53 % S

Trouvé :	I.	32,55 %	—
	II.	32,36 %	—
	III.	—	6,62 %

Anhydride naphtalique monobromé,



Le produit obtenu par l'action de l'acide chromique en solution acétique sur le dérivé *monobromé* aussi bien que sur le dérivé *dibromé* du dinaphtylénethiophène est l'anhydride naphtalique monobromé.

On ajoute goutte à goutte une solution d'acide chromique (60 gr. d'acide chromique, 40 gr. d'acide acétique glacial et 60 gr. d'eau) à 5 gr. de dérivé soit monobromé, soit dibromé du dinaphtylénethiophène en suspension dans 200 ccm. d'acide acétique cristallisable bouillant, jusqu'à ce que toute la substance soit entrée en solution. On laisse refroidir, on ajoute un grand excès d'eau et, après douze heures environ, on filtre le dépôt jaunâtre qui s'est formé. Ce dernier, dissous dans de l'acide acétique dilué bouillant, additionné de noir animal cristallise sous forme de petites aiguilles blanches. Le rendement est théorique pour le dérivé dibromé, beaucoup moindre pour le dérivé monobromé.

Le corps ainsi obtenu entre en fusion à 210° c ; il se dissout très facilement dans le benzène, difficilement dans l'acide acétique glacial, dans l'alcool, et ne donne pas en solution dans l'acide sulfurique con-

centré la fluorescence caractéristique de l'acide naphthalique.

Analyses :

- I. 0,1670 gr. de subst. donnent 0,11423 gr. AgBr.
 II. 0,1408 gr. de subst. donnent 0,099 gr. AgBr.
 III. 0,1802 gr. de subst. donnent 0,0326 gr. H₂O et 0,3454 gr. CO₂.
 IV. 0,1920 gr. de subst. donnent 0,0328 gr. H₂O et 0,3667 gr. CO₂.

Calculé pour la formule C₁₂H₅BrO₃ :

51,98 % C 1,80 % H 28,88 % Br.

Trouvé :	I.	—	—	29,10 %
	II.	—	—	29,18 %
	III.	52,27 %	2,00 %	—
	IV.	52,08 %	1,89 %	—

D'après ces analyses on ne peut nullement douter, qu'ici on se trouve en présence de l'anhydride naphthalique monobromé et non de l'acide correspondant, ce que fait voir suffisamment la comparaison suivante :

Calcul théorique

pour
l'anhydride :

Trouvé :

Calcul théorique
pour l'acide :

Br 28,88 %	I. 29,10 %	II. 29,18 %	27,11 %
H 1,80 %	I. 2,00 %	II. 1,89 %	2,37 %
C 51,98 %	I. 52,27 %	II. 52,08 %	48,47 %
O 17,32 %			21,69 %

Selon ce qui vient d'être prouvé, le produit obtenu par l'action de l'acide chromique en solution acétique sur le dérivé monobromé aussi bien que sur le dérivé dibromé du dinaphtylènthiophène, est de l'anhydride naphtalique monobromé fusible à 210° c.

M. Blumenthal ¹ avait déjà obtenu, en 1874, par oxydation de l'acénaphène monobromé, un corps identique ayant le même point de fusion (210° c.), qu'il qualifia toutefois d'*acide* naphtalique monobromé.

Les résultats de l'analyse de ce même corps, cités plus haut, ne laissant aucun doute sur sa nature d'anhydride, je me suis décidé à contrôler et à rectifier, s'il y a lieu, le travail de M. Blumenthal, en suivant la méthode employée par ce savant.

En oxydant le bromacénaphène par l'acide chromique en solution acétique il n'a été obtenu de nouveau que l'anhydride fusible à 210° c., se dissolvant difficilement ou point du tout dans une solution de potasse caustique. Son analyse a définitivement établi qu'on se trouvait réellement en présence de l'anhydride. Ce résultat était d'ailleurs facile à prévoir, surtout en prenant en considération la très grande facilité qu'a l'acide naphtalique de se transformer en anhydride ².

I. 0,2788 gr. de subst. donnent 0,0246 gr. H_2O et 0,2788 gr. CO_2 .

¹ Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1092 (1874).

² Behr et van Dorp, Ann. der chem. **172**, 267.

II. 0,2080 gr. de subst. donnent 0,0355 gr. H_2O et 0,3958 gr. CO_2 .

Calculé pour la formule $C_{12}H_5BrO_3$:

51,98 % C 1,80 % H

Trouvé :	I.	51,72 %	1,85 %
	II.	51,89 %	1,89 %

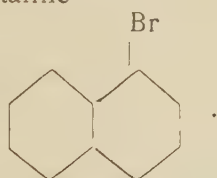
Un essai pour déterminer la place qu'occupe le brome dans l'anhydride monobromonaphtalique dans le noyau de naphtaline, n'a pas donné de résultat satisfaisant. En distillant le sel de sodium correspondant à cet anhydride avec de la soude caustique, on a obtenu un mélange dans lequel on a pu reconnaître facilement quelques cristaux de naphtaline, surtout à leur odeur caractéristique. Il n'a pourtant pas été possible d'examiner ce mélange de plus près, vue la trop petite quantité obtenue.

En même temps que ces recherches ont été faites, MM. Graebe et Guinsbourg ¹ s'étaient occupé de la même question et avaient trouvé des résultats absolument identiques. Ainsi, d'après leur travail, le produit dont le point de fusion est 210° n'est autre chose que l'anhydride et non l'acide monobromonaphtalique.

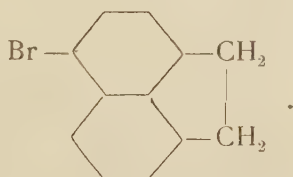
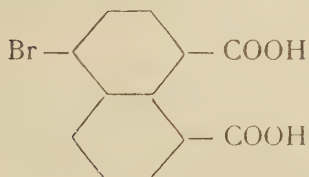
De plus, en distillant le sel de calcium obtenu à l'aide de cet anhydride avec de l'hydrate de calcium,

¹ Ann. der Chem. **327**, 85, April 1903.

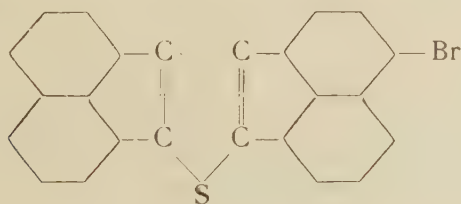
ils ont obtenu de la naphthaline et une huile qui est de l' α -bromenaphtaline



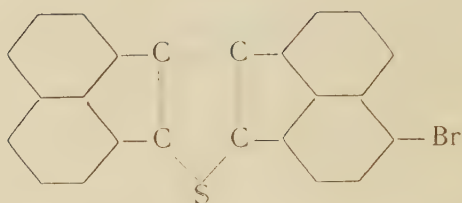
La constitution de l'acide naphthalique monobromé, de même que celle du bromacénaphtène, a été prouvée par les recherches de Messieurs K. Graebe et Guinsbourg. Le brome se trouvant également dans la position α -, il convient de donner à ces corps les formules suivantes :



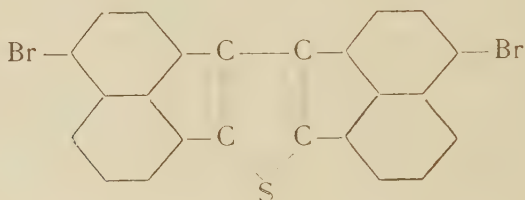
Comme les deux dérivés bromés du dinaphtylène-thiophène donnent par oxydation absolument le même anhydride monobromonaphtalique de Messieurs Graebe et Guinsbourg, on est obligé de considérer ces corps comme des produits de substitution dans lesquels le brome se trouve dans la position α - et de leur donner par conséquent les formules :



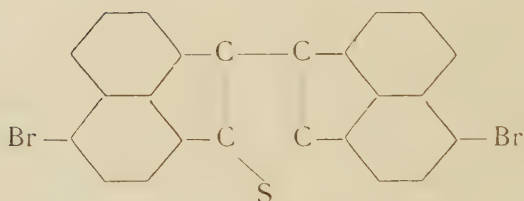
ou



pour le monobromediphenylthiophène, et



ou



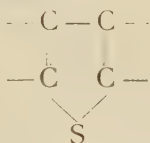
pour le dibromediphenylthiophène.

Ces essais d'oxydation des différents dérivés bromés ont été importants ; ils ont en effet établi que le diphenylthiophène n'entre en combinaison avec le brome que pour former des produits de substitution et que, par conséquent, la formule du sulfure



d'après laquelle on pourrait prévoir une addition est beaucoup moins vraisemblable.

Il est maintenant facile de déterminer la formule de structure du dinaphtylènethiophène, car d'après les résultats des analyses, la détermination du poids moléculaire et le résultat de l'oxydation à l'aide de l'acide chromique, ce corps doit nécessairement contenir deux restes d'acénaphtylène reliés par un atome de soufre. Les quatre atomes de carbone des deux restes d'acénaphtylène se combinent sans nul doute avec le soufre de façon à former un noyau du thiophène,



car ayant essayé de différentes manières et à plusieurs reprises de bromer ce corps, comme il a été indiqué précédemment, et n'ayant jamais pu obtenir que des produits de substitution, on a le droit de placer la combinaison en question dans la série des dérivés du thiophène et de la considérer comme un dinaphtylènethiophène.

Si l'on prend en considération les synthèses des différents homologues du thiophène obtenus d'après la même voie que celle suivie dans ce travail, on est obligé de reconnaître la formation du dinaphtylènethiophène comme tout à fait régulière.

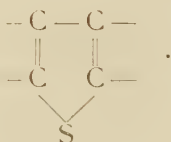
Le dinaphtylènethiophène, comme il a été dit est un produit d'une splendide couleur rouge; cette qualité le distingue des autres dérivés du thiophène qui tous sont incolores. En partant de ce fait, qu'au noyau thiophène du corps en question sont enchaînés

six autres noyaux, il semble facile de donner une explication plausible de son caractère chromogène.

En se basant sur la théorie de M. Graebe ¹ qui attribue la propriété de la couleur dans les hydrocarbures au groupement



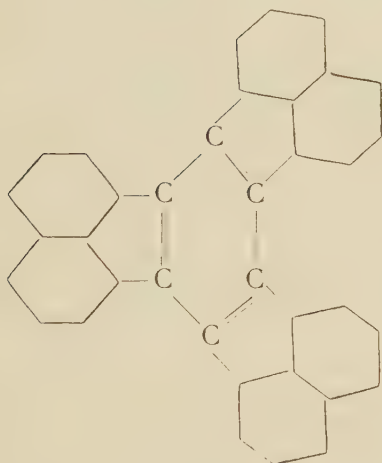
(groupement chromophore) quand ce dernier relie entre eux des cycles passablement grands de carbone, on pourrait attribuer la même propriété de la couleur dans le dinaphtylénethiophène au noyau pentatomique que forme le soufre



¹ Ber. d. D. chem. Ges. **25**, 3146 (1892).

B

Décacyclène,



Comme il a été dit précédemment page 24, on obtient en fondant l'acénaphtène avec le soufre outre le dinaphtylénethiophène un second corps, qui, après extraction complète du premier par le benzène, reste au fond du ballon sous forme d'un résidu cristallin jaunâtre (son rendement est d'environ 20 %).

En dépassant dans la réaction primitive la température indiquée de 294° c., le rendement est beaucoup moindre et les produits obtenus très difficiles à purifier.

Le résidu jaunâtre a été obtenu cristallisé au moyen du cumène auquel on a eu soin d'ajouter un peu de noir animal et, de cette façon, on a obtenu un corps jaune doré composé de petites aiguilles brillantes. Par cristallisation dans l'aniline et mieux encore dans le nitrobenzène, on obtient ce même corps en grandes et superbes aiguilles jaunes excessivement brillantes.

Les solutions très diluées de cette substance sont dichroïques : à côté de leur couleur jaune, elles présentent une très jolie fluorescence verte.

Le décacyclène est insoluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique glacial bouillants ; il s'en dissout des traces dans le benzène et le toluène ; peu soluble dans le phénol, la pyridine, le xylène bouillants, il l'est davantage dans la diphénylamine, l'o-toluidine, le bromure d'éthylène, le cumène bouillants, facilement dans l'aniline bouillante et cela dans la proportion de 3 gr. de substance sur 100 gr. de dissolvant ; en plus, il est assez soluble dans la naphthaline fondue et le nitrobenzène froid ; par contre, sa solubilité est très grande dans ces deux derniers dissolvants chauffés à l'ébullition.

Insoluble dans l'acide sulfurique, le décacyclène se distingue par cela en partie du picène dont jusqu'à présent le point de fusion était le plus élevé parmi les hydrocarbures. Sa solubilité, comme on peut en juger par ce qui a été dit plus haut, est en général beaucoup moindre que celle du picène. Ce dernier corps a son point de fusion à 350° (non corr.)¹ ; quant

¹ Bamberger u. Chattaway, Ann. der Chem. **284**, 61.

au décacyclène, il entre en fusion à 387° c. (corr.).

En le traitant par le brome il a été impossible d'obtenir autre chose que des produits de substitution.

Voici maintenant les résultats de l'analyse de ce corps.

- I. 0,1955 gr. de subst. donnent 0,687 gr. CO₂ et 0,0722 gr. H₂O.
- II. 0,1740 gr. de subst. donnent 0,6134 gr. CO₂ et 0,065 gr. H₂O.
- III. 0,1724 gr. de subst. donnent 0,6057 gr. CO₂ et 0,0642 gr. H₂O.
- IV. 0,2122 gr. de subst. donnent 0,7471 gr. CO₂ et 0,0762 gr. H₂O.

Calculé pour la formule :

(C₁₂H₆)n = C 96,00 % H 4,00 %

Trouvé :	I. 95,82 %	4,10 %
	II. 96,14 %	4,15 %
	III. 95,81 %	4,13 %
	IV. 96,01 %	3,97 %

Ces résultats conduisent forcément à la formule empirique (C₁₂H₆)n. Il ne restait plus qu'à déterminer le poids moléculaire de ce corps, ce qui a été fait au moyen de la méthode tonométrique, et cela dans deux dissolvants, l'aniline et le nitrobenzène. Les chiffres obtenus ont été les suivants :

I. Avec l'aniline.

Dissolvant en grammes	Substance en grammes	Substance en gr. pour 100 gr. de dissolvant	Élévation observée	Poids moléculaire	
				trouvé	calculé
23,9194	0,3756	1,57	0,113°	447	450
24,3901	0,4024	1,65	0,115°	461	»
24,4230	0,3172	1,29	0,090°	464	»
18,6674	0,3924	2,10	0,143°	473	»

N'ayant pas réussi à trouver l'élévation moléculaire constante du point d'ébullition du nitrobenzène ¹ dans les revues traitant de ces questions, je me suis décidé à la déterminer moi-même, vu la difficulté de solubilité du décacyclène dans les dissolvants à constante déjà connue. Cette détermination fera l'objet d'une notice à la fin de ce travail.

La constante obtenue a été de 51,03, et, en employant ce chiffre, les résultats ont été les suivants :

II. Avec le nitrobenzène.

Dissolvant en grammes	Substance en grammes	Substance en gr. pour 100 gr. de dissolvant	Élévation observée	Poids moléculaire	
				trouvé	calculé
24,8076	0,6710	2,71	0,310°	438	450
»	0,2100	0,85	0,095°	448	»
»	0,4160	1,67	0,180°	464	»
26,0950	0,5448	2,08	0,230°	453	»
24,3964	0,3026	1,24	0,135°	460	»

¹ Voir p. 55.

Vu ces chiffres, le poids moléculaire de l'hydrocarbure en question est sans aucun doute de 450 avec la formule :



les deux autres chiffres 300 et 600 qui correspondent aux formules :



doivent être complètement exclus. Ce chiffre de 450 a été, en outre, confirmé par l'analyse du picrate.

Picrate de décacyclène,



En ajoutant un assez grand excès d'acide picrique à une solution très chaude de 4 grammes de décacyclène dans du bromure d'éthylène, on obtient par refroidissement un corps cristallin de couleur rouge violette qu'on sépare du liquide à l'aide de la pompe à aspiration. Une très petite quantité d'éther sert à le laver ; une quantité plus grande provoque une décomposition instantanée du picrate, ce qui prouve que cette combinaison de l'hydrocarbure avec l'acide picrique est très instable.

Le picrate fond à 295-296° c. en se décomposant.

I. 0,239 gr. de subst. donnent 13,4 ccm. Az. à 8,5° et 708,2 mm. de pression.

II. 0,2026 gr. de subst. donnent 11,4 ccm. Az. à 7,5° et 709,5 mm. de pression.

III. 0,2078 gr. de subst. donnent 11,6 ccm. Az. à 8,5°
et 710 mm. de pression.

Calculé pour la formule :



Trouvé :	I. 6,30 %
	II. 6,36 %
	III. 6,29 %

L'action de l'ammoniaque sur 0,5186 gr. de substance donne 0,3439 gr. d'hydrocarbure et 0,191 gr. de picrate d'ammonium.

Calculé pour la formule $\text{C}_{36}\text{H}_{18} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Az}_3\text{O}_7$:

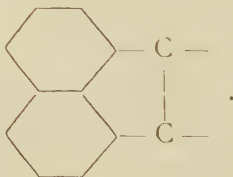
66,28 % hydroc. 33,72 % acide picr.

Trouvé :

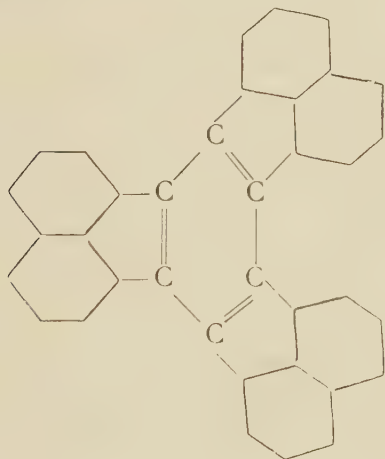
66,31 % 34,28 %

Les essais d'oxydation du décacyclène au moyen de l'acide chromique, le permanganate de potassium et d'autres oxydants n'ont pas donné un résultat satisfaisant.

Tous les essais jusqu'à présent mentionnés et la caractéristique de l'hydrocarbure en question prouvent entièrement que ce dernier est une combinaison de trois restes d'acénaphthylène



Par une triple connexion des trois groupements latéraux de carbone, des restes d'acénaphylène, se forme un noyau médian auquel sont liés trois groupes de naphtylène



C'est pourquoi cet hydrocarbure devra recevoir la formule du trisacénaphthylène comme la plus probable et la plus acceptable.

Des raisons mentionnées déjà plus haut (page 21) nous ont déterminé à choisir pour cet hydrocarbure le nom plus court de « décacyclène ».

Quelques essais sur l'élévation moléculaire constante du point d'ébullition du nitrobenzène.

Précédemment, dans la partie de ce mémoire traitant de la synthèse d'un nouvel hydrocarbure, le décacyclène, j'ai fait mention de l'insolubilité de ce corps dans la plupart des dissolvants. Cet hydrocarbure en effet n'entre guère en solution d'une manière satisfaisante que dans l'aniline et, beaucoup mieux pourtant, dans le nitrobenzène.

Les résultats de la détermination du poids moléculaire du corps en question, en me servant de l'aniline comme dissolvant, quoique très concordants entre eux, m'ont quand même encore laissé des doutes concernant la formule à donner, car il m'avait semblé que cet hydrocarbure n'était pas assez soluble dans le liquide employé, pour qu'on eût pu avoir complètement confiance en des résultats ainsi obtenus, d'autant plus que des solutions concentrées donnent ordinairement des résultats d'une garantie moindre. Afin d'arriver à une certitude absolue au sujet du poids moléculaire du décacyclène, je me suis vu dans l'obligation de déterminer l'élévation moléculaire constante du point d'ébullition du nitrobenzène liquide dans lequel l'hydrocarbure précité est parfaitement soluble. Cette tâche a été entreprise après bien des recherches infructueuses dans la littérature ayant trait à ces sortes de travaux, de la constante du nitrobenzène.

J'avais depuis quelque temps déjà terminé mes recherches sur ce sujet, quand j'ai eu connaissance d'un article de H. Biltz ¹ dans lequel se trouve un travail analogue ² concernant le même dissolvant, article qui jusqu'alors m'avait complètement échappé. Il se trouve pourtant entre le chiffre trouvé par cet auteur (46) et celui que j'ai obtenu (51,03) une différence assez sensible, de sorte qu'une comparaison des deux travaux ne sera pas inutile.

De mon côté, j'ai fait tout mon possible afin de travailler avec les soins les plus minutieux en observant toutes les conditions requises pour un travail de ce genre, car il m'a paru être d'une grande utilité de pouvoir arriver à la connaissance de la constante d'élévation moléculaire la plus exacte d'un dissolvant aussi important que le nitrobenzène et aussi utilisable, surtout pour des substances présentant de grandes difficultés de solubilité.

H. Biltz avait déjà indiqué que la détermination de la constante en question présentait plus de difficultés que cela n'arrive d'ordinaire avec des dissolvants ayant un point d'ébullition plus bas. Ces difficultés toutefois ne sont pas à mon avis de nature à ne pouvoir être surmontées, et les essais nécessaires peuvent être faits sans aucun inconvénient d'une manière très commode et très précise avec l'appareil ordinaire de Beckmann.

¹ Ueber die Bestimmung der Molekulargröße einiger anorganischer Substanzen. Zeitschrift für physik. Chemie B. **19**, S. 385-431.

² Ibidem, S. 424 u. 425.

La plus grande difficulté consiste à empêcher la chaleur excessive qui est requise pour porter le nitrobenzène à son point d'ébullition, de produire par rayonnement des oscillations quelquefois très considérables du fil de mercure du thermomètre si sensible de Beckmann, de même que d'empêcher le dissolvant d'être surchauffé. Mes premiers essais ayant donné des point d'ébullition peu constants du nitrobenzène, j'ai été amené à procéder avec les précautions suivantes (outre celles déjà recommandées par Beckmann ¹).

Afin que le liquide contenu dans le tube intérieur de l'appareil ne soit surchauffé par le passage des gaz trop chauds, on entoure sa partie inférieure soigneusement de bandes de papier d'amiante ; la même précaution doit être prise pour protéger sa partie moyenne contre le contact direct avec les parois du manteau extérieur ; les parties supérieures et latérales sont complètement entourées de bandelettes de papier d'amiante et ainsi mises à l'abri de l'influence de l'air ambiant dont la température est beaucoup plus basse et trop peu constante ; le thermomètre également doit être protégé, au moyen de morceaux de carton d'amiante posés horizontalement sur le sommet du tube intérieur, contre la chaleur rayonnante provenant de l'appareil. Enfin l'appareil tout entier a été entouré de tous les côtés d'une barrière en carton d'amiante aussi haute que possible, afin de le garantir des courants de l'air extérieur.

¹ Zeitschrift für physik. Chemie B. **4**, S. 539.

Par ce procédé d'isolement, j'ai pu obtenir des résultats très constants malgré la chaleur excessive provenant de deux becs de gaz brûlant de toute la force de leur flamme. Je tiens encore à noter en passant, qu'il est absolument inutile de chauffer le tube intérieur directement au moyen d'une petite flamme, comme l'avait recommandé M. Biltz.

En observant toutes ces précautions, j'ai procédé d'abord à la détermination du point d'ébullition du nitrobenzène qui a été obtenu avec une très grande précision. Les essais qui ont suivi, ont été faits au moyen de solutions de concentrations diverses, de substances chimiquement pures, ayant un point d'ébullition très élevé (environ 150° plus élevé que celui du nitrobenzène), et de nature chimique différente. De cette façon je suis arrivé à des résultats très concordants entre eux, dont les différences ne dépassaient guère les limites ordinaires de 2° - 3° c. sur 100 gr. de dissolvant, différence qu'on observe également en employant comme dissolvant des liquides à point d'ébullition beaucoup plus bas.

Des oscillations de l'élévation moléculaire comme il s'en trouve dans le travail de H. Biltz, et qui, flottant dans les limites de 40° à 52° , comportent une différence tout à fait anormale de 12 degrés, n'ont jamais été observées par moi. Il est très probable que ces différences beaucoup trop grandes dans les essais en question, proviennent d'un manque de régularité dans la température et surtout de l'emploi de solutions de substances à point d'ébullition trop bas en comparaison de celui du nitrobenzène. Ainsi

en employant la m-nitraniline dont le point d'ébullition se trouve à 285°. H. Biltz a obtenu une moyenne d'élévation moléculaire de 47.5, l'anhydride phthalique au point d'ébullition de 277° a donné 41, le salol 42, etc., tandis que les substances ayant un point d'ébullition beaucoup plus élevé employées dans le même travail donnent des résultats tout à fait concordant avec ceux que j'ai obtenus, par exemple, le soufre 50.9, le tétraphényléthane 51.5, la phénanthraquinone 51.5, etc. Abstraction faite des chiffres obtenus au moyen des substances dont les points d'ébullition ne sont pas d'environ 150° plus élevés que celui du dissolvant, comme le recommande Beckmann, mes résultats sont en concordance avec ceux obtenus par M. H. Biltz.

D'après tout ce que je viens de dire précédemment, j'ose donc prétendre que les déterminations de poids moléculaires, peuvent également être faites avec une grande exactitude en se servant du nitrobenzène comme dissolvant, quoique le point d'ébullition de ce dernier soit très élevé, pourvu qu'on prenne les précautions nécessaires pour garantir l'appareil de la chaleur rayonnante trop grande et qu'on emploie des substances à point d'ébullition beaucoup plus élevé (au moins de 150° de plus que celui du liquide en usage).

Essais sur l'élévation moléculaire constante du point d'ébullition du nitrobenzène

(Point d'ébullition 204,5°C) ¹.

Elévation moléculaire pour 100 grammes de nitrobenzène = 51,03.

Dissolvant en grammes	Substance en grammes	Elévation observée	Substance en gr. pour 100 gr. de dissolvant	Elévation moléculaire trouvée	Poids moléculaire trouvé	Pression atmosphérique en mm.
--------------------------	-------------------------	-----------------------	--	-------------------------------------	--------------------------------	-------------------------------------

Anthracène ² C₁₄H₁₀ — 178 (Point d'ébullition au-dessus de 360°).

25,4928	0,2182	0,245°	0,86	50,94	175	705,5
»	0,5170	0,58°	2,03	50,85	178	»
»	0,7022	0,78°	2,75	50,49	179	»
24,0152	0,3462	0,405°	1,44	50,03	178	»
»	0,6048	0,695°	2,51	49,13	181	»
»	0,9390	1,055°	3,91	48,23	185	»
24,5106	0,8182	0,940°	3,34	50,33	178	»
»	1,0976	1,250°	4,48	49,66	178	»
24,8586	0,2792	0,325°	1,12	51,65	178	»
»	0,5876	0,655°	2,36	49,40	164	»
»	0,8414	0,945°	3,38	49,76	165	»

La moyenne de ces chiffres est de 50,04.

¹ Pour ces recherches on a employé du nitrobenzène chimiquement pur de la maison C. A. F. Kahlbaum (Berlin). Ce nitrobenzène a été rectifié une fois; son point d'ébullition était constant à la température de 204,5° sous une pression atmosphérique de 705 mm.

² Livré par la même maison comme tous les autres corps, tous chimiquement purs.

Dissolvant en grammes	Substance en grammes	Élévation observée	Substance en gr. pour 100 gr. de dissolvant	Élévation moléculaire trouvée	Poids moléculaire trouvé	Pression atmosphérique en mm.
--------------------------	-------------------------	-----------------------	--	-------------------------------------	--------------------------------	-------------------------------------

Alizarine $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 = 240$ (Point
d'ébullition 430°).

25,425	0,2684	0,210°	1,05	48,00	250	706
»	0,611	0,500°	2,40	50,00	240	»
»	0,8808	0,710°	3,46	49,24	244	»

La moyenne est de 49,08.

Anthraquinone $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 = 208$ (Point
d'ébullition 380°).

25,1184	0,2974	0,290°	1,18	50,98	204	706
»	0,5844	0,555°	2,33	49,63	209	»
»	0,9146	0,865°	3,64	49,04	211	»
25,2826	0,335	0,320°	1,32	50,02	207	»
»	0,6814	0,630°	2,69	48,64	214	»
»	1,0142	0,940°	4,01	48,75	213	»
25,501	0,3404	0,340°	1,33	53,00	198	»
»	0,6788	0,650°	2,66	50,80	205	»
»	1,0318	0,975°	4,04	50,12	208	»

La moyenne est de 50,10.

Dissolvant en grammes	Substance en grammes	Élévation observée	Substance en gr. pour 100 gr. de dissolvant	Élévation moléculaire trouvée	Poids moléculaire trouvé	Pression atmosphérique en mm.
Benzile $C_6H_5CO \cdot COC_6H_5$ — 210 (Point d'ébullition 377°).						
25,7372	0,2834	0,275°	1,10	52,50	200	705,8
»	0,5940	0,550°	2,31	50,00	210	»
»	0,8722	0,805°	3,39	49,86	211	»
25,2650	0,2466	0,240°	0,98	51,42	205	»
»	0,4704	0,450°	1,86	50,80	207	»
»	0,6842	0,650°	2,71	50,37	209	»
24,4400	0,2224	0,215°	0,91	49,61	212	»
»	0,8343	0,800°	3,41	49,12	213	»
24,3788	0,4252	0,410°	1,70	50,55	209	»
»	0,6954	0,705°	2,85	51,90	209	»
»	0,9820	0,975°	4,028	50,83	209	»
»	1,2318	1,205°	5,05	50,08	209	»
»	1,5340	1,475°	6,29	49,22	209	»

La moyenne est de 50,48.

Benzidine $C_6H_4NH_2 - NH_2C_6H_4 -$ 184 (Point d'ébullition au-dessus de 360°).

24,5328	0,2729	0,290°	1,11	48,00	191	705,2
»	0,5233	0,565°	2,13	48,73	188,8	»
»	0,8235	0,895°	3,35	49,07	187,5	»
24,7928	0,7462	0,800°	3,009	48,91	183	705,5

La moyenne est de 48,34.

Dissolvant en grammes	Substance en grammes	Élévation observée	Substance en gr. pour 100 gr. de dissolvant	Élévation moléculaire trouvée	Poids moléculaire trouvé	Pression atmosphérique en mm.
Carbazol $C_6H_4 \text{ } ^2NH=167$ (Point d'ébullition 355°).						
23,3580	0,2148	0,285°	0,92	51,78	162	719,5
»	0,4994	0,645°	2,14	50,38	166	»
»	0,9612	1,23°	4,11	49,91	167	»
»	1,5260	1,965°	6,53	50,23	166,5	»
23,7496	0,2446	0,315°	1,03	51,07	164	720
»	0,5776	0,730°	2,43	50,12	167	»
»	1,0564	1,315°	4,44	49,37	169	»
»	1,6467	2,025°	6,93	48,77	171	»
»	2,2705	2,775°	9,56	48,45	172	»

Ces deux derniers essais ont servi à la détermination de l'élévation moléculaire d'une solution de la plus grande dilution.

Le chiffre 51,03 obtenu par voie graphique ¹, a été utilisé au calcul de la chaleur latente d'évaporation du nitrobenzène. Cette dernière a été trouvée d'après la formule d'Arrhenius et de Beckmann

$$W = \frac{0,02 T^2}{\text{élev. mol.}}$$

pour le nitrobenzène à 89,85 calories.

¹ F.-M. Raoult, Ann. Chim. Phys. t 6, p. 5; t 8, p. 313. — E. Beckmann, Zeitsch. f. physik. Chem. t 6, p. 442

CURRICULUM VITAE

Paul Bachmann, né le 30 décembre 1876, à Bouxwiller (Alsace), fils de feu Pierre Bachmann et de feu son épouse Marie-Thérèse, née Kœbel, appartient à la confession catholique. Il a fait ses études classiques au collège d'Obernai (Alsace), où il est resté pendant quatre ans. Il a continué et terminé ses classes à l'Institut Richelieu de Clermont-Ferrand (France). En 1898, il a été inscrit à la Faculté des Sciences de l'Université de Fribourg (Suisse). A la fin du semestre d'hiver 1900, il a passé ses examens de licence ès sciences, et, le 12 décembre 1903, son examen de doctorat. Pendant ses études, il a suivi les cours ou fréquenté les Laboratoires de Messieurs les Professeurs : Arthus, Baumhauer, Bistrzycki, Brunhes, de Girard, Kathariner, de Kowalski, de Thierry, Thomas-Mamert (†), Westermaier (†).

A tous ses Professeurs très honorés, il offre l'expression de sa profonde reconnaissance.



